Zur Kenntnis der Biazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosoph. Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Stramer

aus **Nürnberg.**

Tag der mündlichen Prüfung: **1. Mai 1895.**

FÜRTH

Buchdruckerei Johann Paulus

1895.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543501_0139

Während Ammoniak und die primären Amine der Fettreihe sich mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der Sulfocarbaminsäure oder ihrer Derivate vereinigen, findet eine ähnliche Reaktion bei den aromatischen Aminen direkt nicht statt. [1])

Die primären Hydrazine der aromatischen Reihe dagegen zeigen im Gegensatze hiezu ein den fetten Aminbasen ganz analoges Verhalten.

Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung zu der Verbindung

$$(C^6H^5N^2H^3)^2CS^2$$

dem phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazin [2]).

Diese Verbindung kann durch Säuren leicht in Phenylhydrazin und die freie Phenylsulfocarbazinsäure

$$C^6H^5NH—NH.CS.SH$$

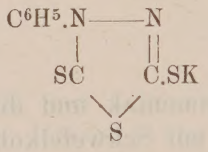
gespalten werden.

---

1) Nach Untersuchungen von Losanitsch (Berichte 24, 3021) können auch aus den aromatischen Aminen die entsprechenden Sulfocarbaminsäuren gewonnen werden, wenn die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alcoholischem Kali vor sich geht.

2) Annalen Nr. 190, S. 114, Emil Fischer über Hydrazinverbindungen.

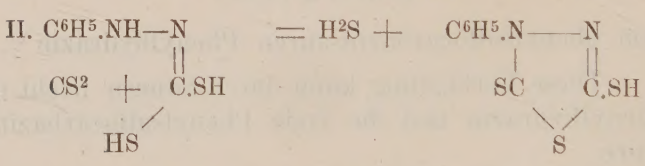
M. Busch [1]) hat nun gefunden, dass bei Gegenwart von alcoholischem Kali und längerem Kochen ein zweites Molecül Schwefelkohlenstoff auf die Phenylsulfocarbazinsäure zur Reaktion gelangt und das Kaliumsalz einer Säure entsteht, der nach den Untersuchungen des genannten Forschers die Formel



zukommt.

Die Reaktion verläuft wie loc. citat. angegeben, in der Weise, dass ein Schwefelatom mit einem Imidwasserstoffe und dem Wasserstoff einer Sulfhydratgruppe als Schwefelwasserstoff austritt. Die Phenylsulfocarbazinsäure verbindet sich dabei mit einem zweiten Molecül Schwefelkohlenstoff und zwar muss man annehmen, dass die Säure dabei in der tautomeren Form reagiert entsprechend folgender Gleichung:

I. $C^6H^5NH\text{-}NH^2 + CS^2 = C^6H^5.NH\text{-}NH\text{-}CS.SH$

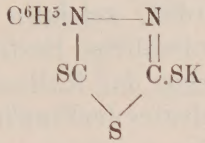
II. 

In der gleichen Weise hat auch M. Freund [2]) durch Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Säurederivate der primären Hydrazine Biazolone und Thiobiazolone erhalten.

Unter dem Einflusse des alcoholischen Kali auf das nach obenstehender Reaktion entstandene Sulfhydrat bildet sich nun das Kaliumsalz eines

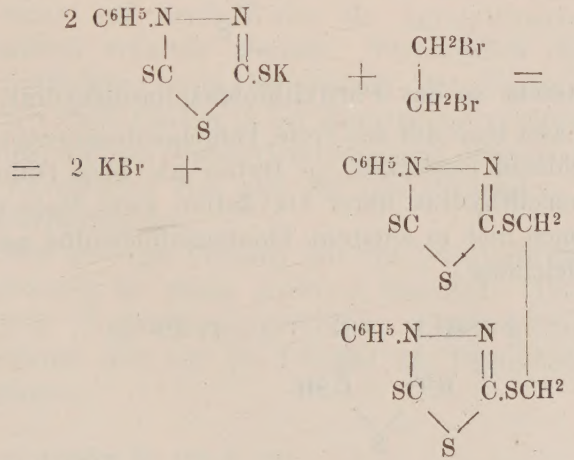
[1]) Berichte 27, 2507 und folgende.
[2]) Br. 23, 2821; 24, 4178.

Körpers, der von M. Busch mit dem Namen Phenyldithiobiazolonsulfhydrat belegt worden ist:



Die vorliegenden Untersuchungen wurden unternommen, um das Verhalten der Dithiobiazolonsulfhydrate speziell an dem leicht zugänglichen Phenyldithio-Biazolonsulfhydrate näher zu studieren.

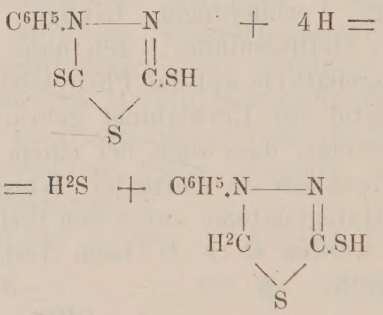
Von M. Busch [1]) ist bereits gezeigt worden, dass das Kaliummercaptid des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates sehr leicht mit Methyljodid reagirt unter Bildung eines Thiophenolmethyläthers oder wie derartige Verbindungen häufiger bezeichnet werden eines Methylsulfides. Ich habe nun einige weitere Halogenalkyle auf das Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid zur Einwirkung gebracht; es hat sich dabei gezeigt, dass auch bei einem Dihalogenalkyl die Reaktion in normaler Weise verläuft, indem beide Halogenatome durch den Dithiobiazolonrest ersetzt werden so z. B. beim Aethylenbromid



[1]) Berichte 27, 2513.

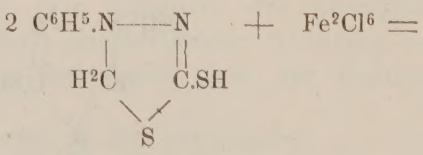
Säurechloride verhalten sich ebenso wie Halogenalkyle. Während jedoch die Säurederivate sehr leicht gespalten werden, zeichnen sich die Sulfide durch eine ausserordentliche Beständigkeit aus.

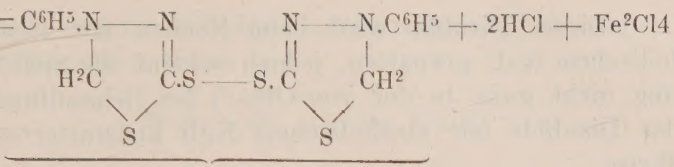
Bei den Versuchen das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates der Einwirkung reducierender Agentien auszusetzen zeigte es sich, dass bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel Zerstörung des Benzolringes eintritt und nur bei gemässigter Reduktion mit $2^1/_2$prozentigem Natriumamalgam in alcoholischer Flüssigkeit gelingt es den einen an Kohlenstoff gebundenen Schwefel durch zwei Wasserstoffatome zu ersetzen. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgendes Formelbild wiedergegeben:



Es entsteht so das Phenylthiobiazolinsulfhydrat.

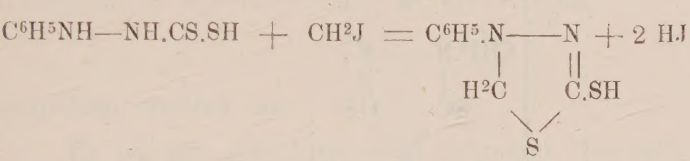
Lässt man auf das freie Thiobiazolinmercaptan Eisenchlorid einwirken, so treten wie beim Dithiobiazolonsulfhydrat unter Oxydation zwei Molecüle zusammen und es entsteht Thiobiazolindisulfid nach der Gleichung:





Thiobiazolindisulfid.

Von der Annahme ausgehend, dass Methylenjodid oder Methylenchlorid mit dem phenylsulfocarbazinsauren Kali gemäss der Gleichung:



reagieren würde, liess ich die genannten Dihalogenalkyle auf das phenylsulfocarbazinsaure Kalium einwirken. Sobald ich aber nach völliger Lösung die gemäss obiger Gleichung erwartete Jodwasserstoffsäure oder bei Einwirkung von Methylenchlorid die Salzsäure mit Kaliumhydroxyd binden wollte, trat intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein und es konnte auf keine Weise ein krystallisierbarer Bestandteil erhalten werden. Vermuthlich rührte die Rotfärbung von Entstehung des Farbstoffes her, den Emil Fischer [1]) bei Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Diphenylsulfocarbazid erhalten hat.

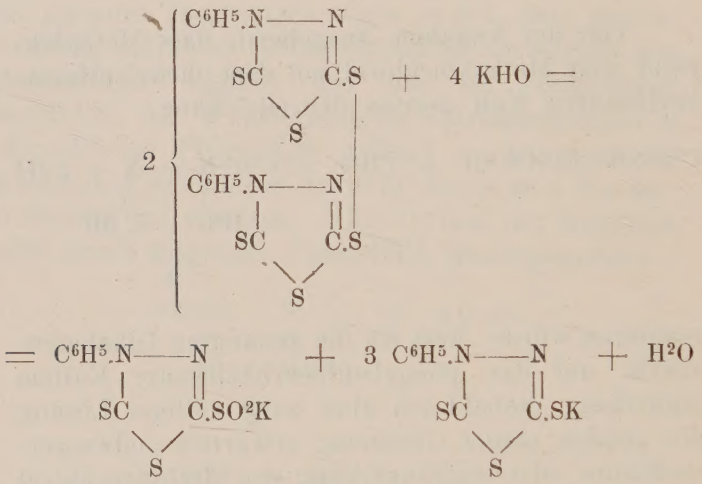
Es spräche dies also für eine Zersetzung der Sulfocarbazinsäure.

Ein analoger Versuch mit Phtalylchlorid führte ebensowenig zu einem positiven Resultat. Die im weiteren Verlaufe ausgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf das Disulfid des Phenyldithiobiazolones.

---

[1]) Annalen Nr. 190, S. 120.

Dieses Disulfid wird beim Kochen mit alcoholischem Kali gespalten, jedoch scheint die Spaltung nicht ganz in der von Otto [1]) bei Behandlung der Disulfide mit alcoholischem Kali konstatierten Weise:

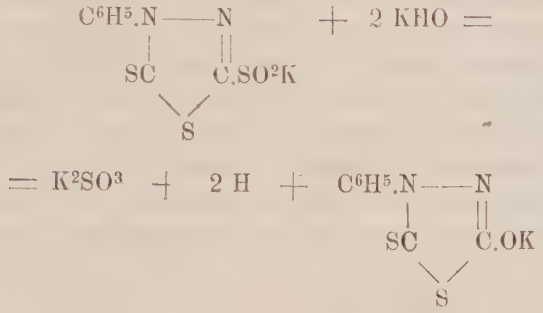


vor sich zu gehen.

Beim Erhitzen mit alcoholischem Kali fiel zunächst ein weisser krystallinischer Körper aus, der in Alcohol gänzlich unlöslich war, während aus der alcoholischen Lösung beim Erkalten die langen, glänzenden Nadeln des Phenyldithiobiazolonkaliummercaptides auskrystallisierten. Der in Alcohol unlösliche Körper erwies sich bei der Untersuchung als Kaliumsulfit. Die Bildung desselben kann man sich erklären, wenn man annimmt, dass gemäss der Otto'schen Reaktion zunächst die Sulfinsäure des Phenyldithiobiazolones entstanden ist und dieses

[1]) Berichte 9, 1637.

unter dem Einfluss des überschüssigen Alkalis weiter in folgender Weise



gespalten worden ist.

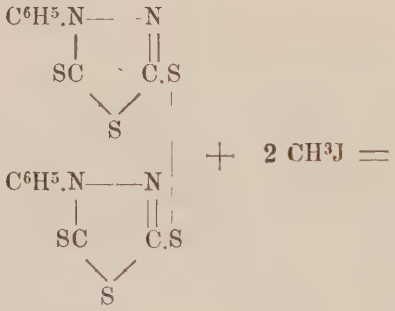
Es ist mir allerdings nicht gelungen, das nach vorstehender Formel zu erwartende Phenol zu isolieren. Unter der Einwirkung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf das Phenyldithiobiazolondisulfid resultierte ein Körper mit einem verhältnismässig hohen Schmelzpunkte. Die bei mehrfachen Versuchen erhaltenen Ausbeuten waren jedoch sehr schlechte und konnte derselbe deshalb nicht analysiert werden.

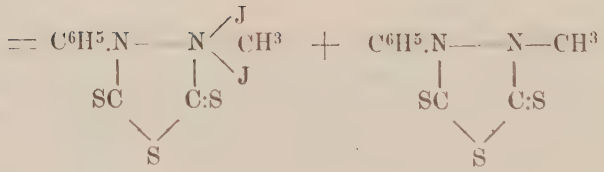
Bei der Behandlung des Dithiobiazolondisulfides mit Jodmethyl in alcoholischer Lösung wurde das Disulfid in zwei Produkte gespalten, von denen eines beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisierte, während das andere in Lösung blieb. Das erstere, in Alcohol schwer löslich, zeigte ganz die Eigenschaften und das Aussehen eines Perjodides, der in Alkohol leicht lösliche, farblose Körper gab dagegen bei der Analyse Zahlen, die einer Methylverbindung des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates entsprachen.

Nun zeigte aber dies neue Methylderivat des Phenyldithiobiazolones ganz andere Eigenschaften

wie das bereits bekannte Methylsulfid [1]) aus Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid, es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, dass die neue Verbindung ein Isomeres ist, in welchem die Methylgruppe an den Stickstoff getreten. Es gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit, nachdem es mir gelungen die fragliche Verbindung in das bekannte Phenyldithiobiazolonmethylsulfid überzuführen.

Danach musste das Methyljodid in folgender Weise mit dem Phenyldithiobiazolondisulfid reagiert haben:



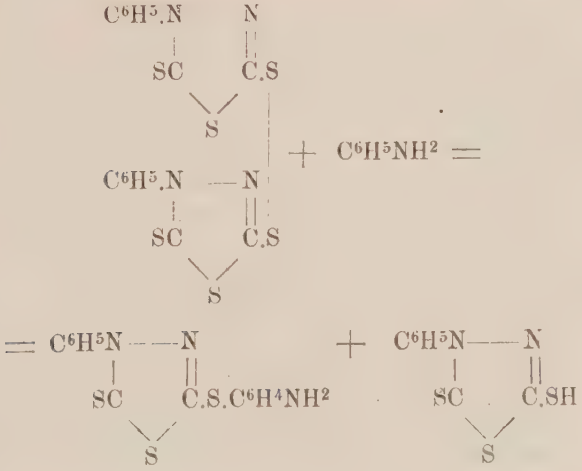


Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden mehrere Versuche unternommen, um die Sulfhydratgruppe im Phenyldithiobiazolon durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen gegen NH^2 beziehungsweise NH.R auszutauschen. Das gedachte Ziel wurde nun zwar nicht erreicht, da-

[1]) Berichte 27, 2513.

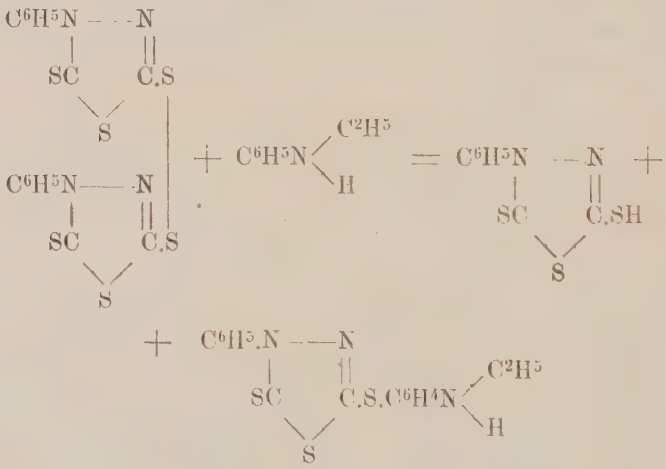
gegen führten die gemachten Versuche zur Beobachtung einer sehr interessanten Reaktion zwischen dem Disulfid des Phenyldithiobiazolons und Ammoniak und Amidoverbindungen. Suspendiert man nämlich Phenyldithiobiazolonsulfid in Alkohol und gibt etwa die doppelte Menge Anilin zu, so findet nach kurzem Kochen völlige Lösung statt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, um das überschüssige Anilin in Acetat überzuführen, und alsdann vorsichtig Wasser zugegeben. Dabei scheidet sich ein Produkt in glänzenden Blättchen, bei schnellerem Zusatz von Wasser als weisser Niederschlag ab. Dieser Körper nun charakterisiert sich als Amidoverbindung und zwar als primäre. Er lässt sich nämlich mit salpetriger Säure diazotieren und gibt dann durch Kuppelung mit β-Naphthol einen kristallisierbaren roten Azofarbstoff.

Die Verbindung kommt zu stande, indem ein Wasserstoffatom des Benzolkernes im Anilin austritt und nun die Anlagerung nach folgender Gleichung erfolgt:



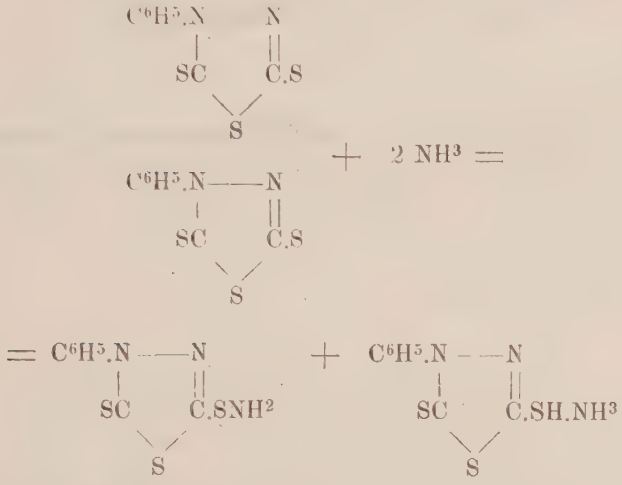
Aus dem Filtrate vom Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid lässt sich nun in der That entsprechend der oben verzeichneten Formel das bei der Reaktion entstandene Phenyldithiobiazolonmercaptan gewinnen. Dass die Verbindung des Anilins mit Dithiobiazolonsulfid durch Austritt eines Wasserstoffatoms in der Parastellung stattfindet, bewiesen die mit Orthotoluidin und Paratoluidin ausgeführten Versuche. Während die Vereinigung bei Orthotoluidin, in dem die Parastellung unbesetzt ist, glatt gieng, konnte mit Paratoluidin kein Resultat erzielt werden.

In der gleichen Weise reagiert das Phenyldithiobiazolondisulfid mit sekundären aromatischen Aminen. So erhält man beim Kochen des Disulfides mit Monoäthylanilin einen Körper, der sich durch sehr grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und durch Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert.



Lässt man auf das Phenyldithiobiazolondisulfid Ammoniak oder ein Amin der Fettreihe ein-

wirken, so tritt zwar ebenfalls Spaltung des Molecüles ein, jedoch kann in diesen Fällen keine Umlagerung wie bei Anilin eintreten. Die Spaltung des Molecüles erfolgt in ähnlicher Weise wie bei den aromatischen Aminen:



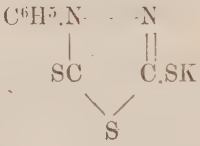
Phenyldithiobiazolonamidosulfid.

Die enstandenen Produkte erleiden jedoch keine weitere Umlagerung und müssen demgemäss als Derivate des Hydrothioamines $NH^2.SH$ betrachtet werden. Wird hiebei die Mutterlauge mit Salzsäure behandelt und nach dem Ausfällen des Sulfhydrates eingedampft, so bleibt im Rückstand Chlorammonium.

Aus den angeführten Beispielen sehen wir die Verschiedenheit der Einwirkung: Bei den Amidoverbindungen der aromatischen Reihe wird der zur Rückbildung des Sulfhydrates nötige Wasserstoff dem Benzolkern, bei den Verbindungen der Fettreihe dem Ammoniakreste aber entnommen.

Experimenteller Teil.

Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates.



Die Darstellung dieses Körpers wurde in der von M. Busch [1]) angegebenen Weise ausgeführt: 1 Teil Phenylhydrazin wurde in 4 Teilen absolutem Alcohol gelöst und unter sehr gutem Kühlen $2^1/_2$ Teile Schwefelkohlenstoff portionenweise zugesetzt. Hiebei bildete sich eine weissliche breiartige Krystallmasse, zu welcher dann eine Lösung von 1,2 Teilen Kaliumhydroxyd in 6 Teilen absolutem Alcohol durch das Rohr des Rückflusskühlers gegeben wurde. Nach zehnstündigem Kochen liess ich erkalten, saugte die erstarrte Masse ab und krystallisierte aus absolutem Alcohol um.

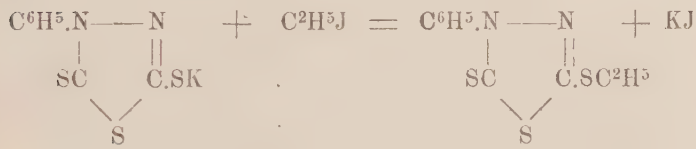
Das so erhaltene Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates stellte fasst weisse, nadelförmige Krystalle dar: Schmelzpunkt gegen 240°.

[1]) Ber. 27, 2510.

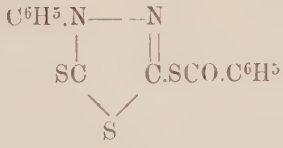
Aethylaether des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates.

2,0 Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates wurden in Alcohol gelöst und hiezu 1,5 Jodäthyl (berechnet 1,2) gegeben, hierauf einige Minuten am Rückflusskühler erhitzt und nach der Abnahme vom Wasserbade vorsichtig Wasser zur Lösung des Jodkaliums zugesetzt. Beim Erkalten schied sich die Aethylverbindung in weissen glänzenden Krystallblättchen ab. Nach dem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt der neuen Verbindung bei 64 °.

Die Reaktion ist einfacher Umtausch:



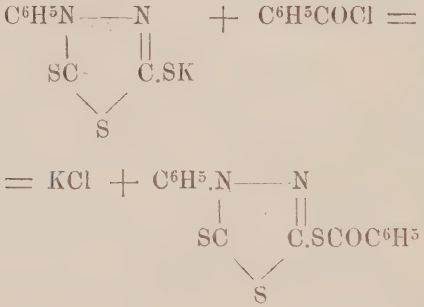
Benzoylverbindung des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,0 Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates in 20,0 absolutem Alcohol gelöst und 1.6 Gramm

Benzoylchlorid (die für ein Molekül berechnete Menge) zugegeben. Es schied sich sofort eine weisse Masse, ein Gemenge von Kaliumchlorid und der entstandenen Benzoylverbindung aus. Durch Wasserzusatz ging Chlorkalium wieder in Lösung, während zugleich die vollständige Abscheidung der Benzolverbindung erfolgte; durch Lösen in heissem Chloroform und geringen Alcoholzusatz erhielt ich die letztere in schönen weissen Krystallnadeln. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Essigäther, fast unlöslich in Alcohol und Gasolin. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz lag bei 154°.

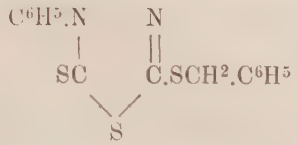
Den Reaktionsvorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



Analyse: Berechnet für $C^{15}H^{10}N^2S^3O$

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	N = 8,50 %

Benzylphenyldithiobiazolonsulfid.



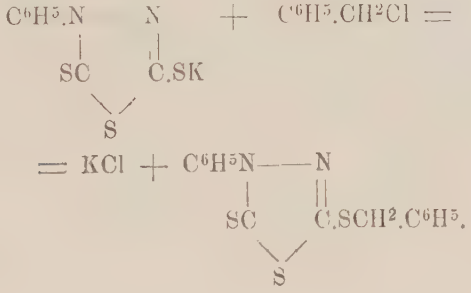
2,0 Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid wurden in 20,0 absolutem Alcohol gelöst und 1,0 Benzylchlorid (berechnet 0,9) zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat unter lebhaftem Aufschäumen die Reaktion ein; zugleich schied sich Kaliumchlorid ab. Auf Wasserzusatz ging dasselbe wieder in Lösung, während sich die in Wasser unlösliche Benzylverbindung zunächst als ölige Flüssigkeit absetzte, die bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alcohol wurde das Benzyldithiobiazolonsulfid in schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten. Dasselbe ist löslich in Benzol, Chloroform, absolutem Alcohol und Essigäther, unlöslich in Aether und Gasolin.

Schmelzpunkt: 93 °.

Analyse: Berechnet für $C^{15}H^{12}N^2S^3$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 30,37 %	S = 30,22 %

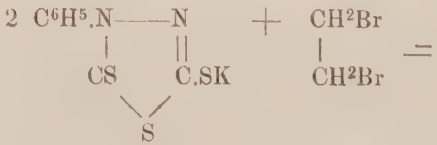
Die Umsetzung des Kaliumsalzes des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates mit Benzylchlorid erfolgt glatt in folgender Weise

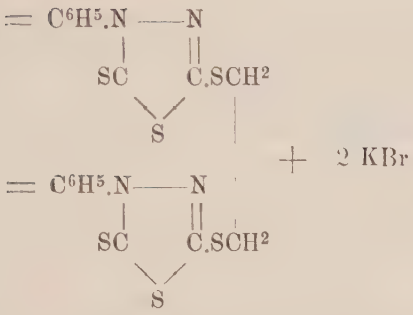


Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid.

Das Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid wurde in der zehnfachen Menge absolutem Alcohol gelöst und die für zwei Molecüle berechnete Menge Aethylenbromid zugegeben. Die Mischung wurde nun einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich sofort ein Krystallgemenge ab, das aus Bromkalium und der im Folgenden beschriebenen Aethylenverbindung bestand. Durch Wasserzusatz wurde die Ausscheidung des letzteren vervollständigt und zugleich das Kaliumbromid wieder in Lösung gebracht. Der Niederschlag wurde aus heissem Chloroform umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise sehr schöne, gut ausgebildete gelbe Krystalle erhalten. Dieselben sind leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Essigäther und fast unlöslich in Alcohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Die analytische Untersuchung der neuen Verbindung ergab, dass dieselbe durch Vereinigung von einem Molecüle Aethylenbromid mit zwei Molecülen Phenyldithiobiazolonsulfhydrat entstanden ist, entsprechend folgender Gleichung:





Analyse berechnet für $C^{18}H^{14}N^4S^6$:

Berechnet:	Gefunden:
H = 2,92 %	H = 3,27 %
C = 45,18 %	C = 44,76 %
N = 11,71 %	N = 11,79 %

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid.

5.0 Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid entsprechen 2,65 Diazobenzolchlorid.

Zur Anstellung dieses Versuches stellte ich mir eine Diazobenzolchloridlösung her, welche in je 10 Cubikmeter 1,0 Diazobenzolchlorid enthielt.

Das Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid wurde in Wasser gelöst und unter sehr starkem Kühlen die berechnete Menge Diazolonchloridlösung langsam zugegeben. Es entstand ein intensiv zitronengelber Niederschlag, welcher sich in Aether, Alcohol und Benzol löste. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung zersetzte sich die zurückbleibende gelbe Masse beim Trocknen im Exsiccator zu einer öligen, basisch riechenden Flüssigkeit.

Ebenso zersetzte sich das auf der Saugpumpe abgesaugte Reaktionsprodukt bereits beim Trocknen und zwar unter Verpuffen.

Bei einem zweiten Versuche wurde der gelbe Niederschlag mit Benzol im Scheidetrichter aufgeschüttelt, die Benzollösung über Chlorkalium getrocknet und auf dem Wasserbad gekocht. Zunächst entwickelte sich Stickstoff, bei steigender Temperatur destillierte Benzol ab. Die concentrierte Lösung wurde im ausgepumpten Exsiccator über Schwefelsäure zur Trocknen gebracht. Man erhielt ebenso wie aus der ätherischen Lösung ein öliges nach Phenylhydrazin riechendes Zersetzungsprodukt.

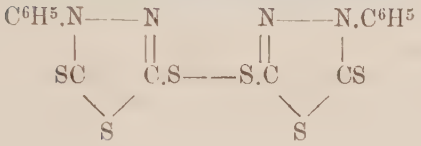
Auch bei weiteren Versuchen gelang es nicht, das Kondensationsprodukt des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates mit Diazobenzolchlorid in reinem Zustande zu fassen.

Die Verbindung ist so empfindlich, dass die Zersetzung in einem Falle sogar beobachtet wurde, solange die Verbindung sich noch unter Wasser befand.

Hier wurde die Diazochloridlösung etwas rascher in die Kaliummercaptidlösung eingetragen, wobei sich der Niederschlag etwas zusammenballte. Um ihn leichter aus dem Glase entfernen zu können, versuchte ich ihn mit dem Glasstabe etwas zu zerkleinern. Im selben Moment, in welchem ich durch Rühren die Zerteilung bewirken wollte, verpuffte der Körper.

Aus den angeführten Gründen musste ich auf eine nähere Untersuchung des Körpers verzichten.

Phenyldithiobiazolondisulfid.



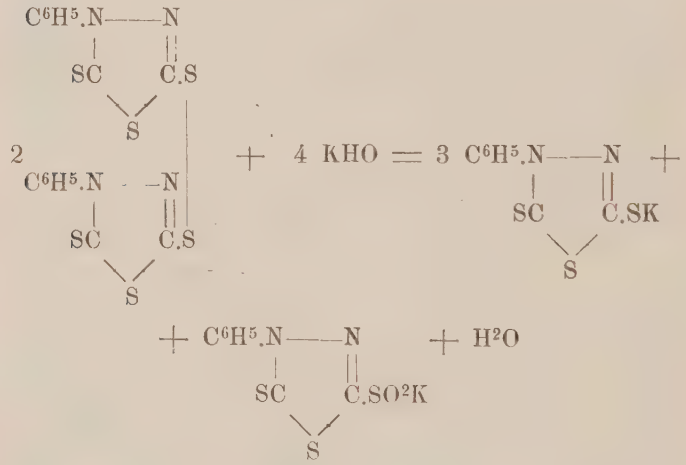
Wie bereits von M. Busch [1]) berichtet wurde, erfolgt die Bildung dieses Disulfides äusserst leicht, sobald oxydierende Agentien auf das Sulfhydrat einwirken; am einfachsten erhält man das Oxydationsprodukt vermittels Eisenchlorid. Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid wurde in der fünfzehnfachen Menge absoluten Alcohol gelöst, hierauf mit wenig Salzsäure das Sulfhydrat in Freiheit gesetzt und nun Eisenchlorid in wässriger Lösung hinzugefügt. Unter der Einwirkung des Eisenchlorid färbte sich die Mischung zunächst grünlichschwarz, herrührend von dem zuerst sich bildenden Eisensalze des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates, hierauf schied sich bei weiterem Zusatze des Oxydationsmittels ein schöner intensiv gelber Niederschlag ab, derselbe wurde aufgesaugt, getrocknet und dann aus Chloroform unter Zusatz von Alcohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 125 bis 128° gefunden wurde. Lässt man das Disulfid aus Chloroform ohne Alcoholzusatz krystallisieren, so erhält man es in derben gelben Krystallen, deren Schmelzpunkt jetzt bei 130° liegt.

---

[1]) Berichte 27, 2513.

Einwirkung von alcoholischem Kaliumhydroxyd auf das Phenyldithiobiazolondisulfid.

Nach den Untersuchungen von Otto [1]) werden die Disulfide beim Kochen mit Kali in die entsprechenden Sulfhydrate und Sulfinsäuren gespalten gemäss folgender Gleichung:



Um die Sulfinsäure des Phenyldithiobiazolons kennen zu lernen, habe ich nun das Phenyldithiobiazolondisulfid mit alcoholischem Kali behandelt, es zeigte sich jedoch, dass die Reaktion in vorliegendem Falle in anderer Weise verläuft, indem das alcoholische Kali auf die — jedenfalls intermediär gebildete — Sulfinsäure weiter einwirkte. Zu diesem Zwecke wurde das Disulfid mit der zehnfachen Menge Alcohol, in welchem eine dem Disulfid gleiche Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd

[1]) Berichte 9, 1637.

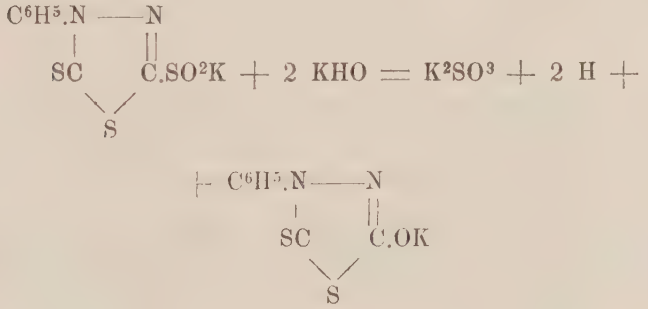
gelöst war, gekocht. Ein Teil des Disulfides bildete mit dem Kaliumhydroxyde das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates zurück und löste sich, ein anderer Teil blieb als weisses Krystallpulver zurück und konnte durch Filtration gewonnen werden, während aus dem Filtrate bei Zusatz von Salzsäure das Sulfhydrat in weissen Nadeln ausfiel. Das Krystallpulver wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit absolutem Alcohol versetzt, wobei es wieder abgeschieden wurde.

Die qualitative Prüfung ergab, dass ein anorganisches Salz vorlag und zwar Kaliumsulfit, womit auch das Ergebnis einer quantitativen Kaliumbestimmung im Einklang steht:

0,2195 Substanz gab 0,243 K^2SO^4

berechnet:	gefunden:
K = 49,36 %	49,61 % K

Die Reaktion der intermediär gebildeten Sulfinsäure mit dem Kaliumhydroxyde dürfte nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:



Es gelang mir trotz einiger dahin zielender Versuche nicht, den Körper von der Formel $C^8H^5N^2S^2.OK$ zu isolieren.

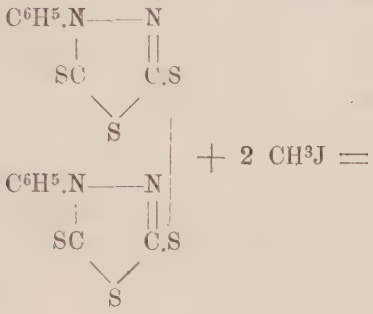
Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenyldithiobiazolondisulfid.

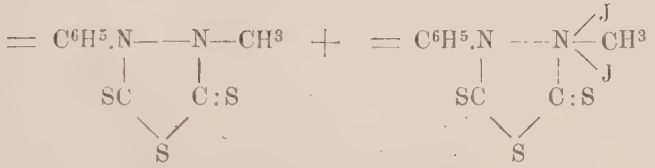
Eine abgewogene Menge Phenyldithiobiazolondisulfid suspendierte ich in Methylalcohol, gab die für zwei Molecüle berechnete Menge Jodmethyl hinzu und erhitzte einige Stunden im Wasserbad im Einschlussrohr. Unter Braunfärbung trat Lösung ein. Beim Erkalten schieden sich braune Krystalle ab. Dieselben wurden abfiltriert, das Filtrat mit Natriumsulfit entfärbt und mit Wasser versetzt. Unter Trübung schied sich ein Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Chlorkalcium getrocknet, der Aether fast völlig abdestilliert und nach dem Versetzen mit Gasolin zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich fast weisse Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 40° besassen.

Die beim Erkalten der ursprünglichen Lösung sich abscheidenden Krystalle von brauner Farbe stellten nach dem Umkrystallisieren das Perjodid des Phenyldithiobiazolones dar.

Bei einem zweiten Versuche wurde nach dem Abfiltrieren des Perjodides mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, der Aether getrocknet, abgedampft, der Rückstand in Alcohol gelöst und vorsichtig Wasser zugesetzt. Es schieden sich jetzt fast weisse Krystalle in Form von Nadeln ab, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 40° lag.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:





Die Analyse der neuen Methylverbindung lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C^9H^8N^2S^3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,00 %	C = 44,62 %
H = 3,33 %	H = 3,58 %

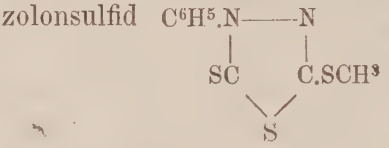
Eine mit dem Beckmann'schen Apparate nach der Gefriermethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C^9H^8N^2S^3$ = M = 240

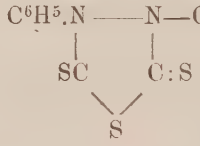
Gefunden M = 227

Die Analyse sowohl als die Moleculargewichtsbestimmung stimmen also vollkommen auf ein methyliertes Phenyldithiobiazolonsulfhydrat. Nun

ist aber die neue Verbindung nicht identisch mit dem vom M. Busch [1]) dargestellten Methylphenyldithiobiazolonsulfid



es liegt also die Annahme nahe, dass die fragliche Methylverbindung ein Isomeres des Methylsulfides ist, in welchem die Methylgruppe sich am Stickstoff befindet entsprechend folgender Form:



Bei der Einwirkung des Jodmethyls ist also eine Spaltung des Disulfides eingetreten. Der Verlauf derselben ist in oben angeführter Gleichung ausgedrückt.

Die entstandene neue Methylverbindung destilliert bei 250° unter teilweiser Zersetzung.

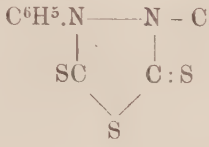
Behandelt man das Methylphenyltrithiobiazolon kurze Zeit mit alcoholischer Kalilauge, so bleibt die Lösung auf Zusatz von Wasser zunächst klar, erst auf Zusatz von Salzsäure entstand eine milchige Trübung. Diese Trübung ändert sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht mehr, ein Zeichen, dass sich kein Dithiosulfhydrat zurückgebildet hat; nach mehrtägigem Stehen schieden sich wieder Krystalle aus, deren Schmelzpunkt jedoch ein viel höherer war als der des ursprünglichen Methyl-

[1]) Berichte 27, 2513.

phenyltrithiobiazolons; er lag nämlich bei 109° und stimmte mit demjenigen überein, welchen die von M. Busch dargestellte Methylverbindung zeigte.

Es hat also durch die Einwirkung des alcoholischen Kalis eine Umlagerung der Methylgruppe stattgefunden.

Um das Methylat des Phenyltrithiobiazolons



zu spalten, wurde dasselbe in Eisessig gelöst und mit Jodwasserstoffsäure gekocht. Das Produkt fällte ich mit Wasser, schüttelte mit Aether aus und liess den Aether verdampfen. Auf Zusatz von Sodalösung schied sich die anfangs als Oel zurückgebliebene Masse wieder krystallinisch ab. Krystalle und Flüssigkeit wurden mit Aether ausgeschüttelt, derselbe nach dem Trocknen abdestilliert und der Rest zur Krystallisation gebracht. Der Schmelzpunkt lag bei 40°, ein Beweis, dass das ursprüngliche Methylat des Trithiobiazolons nicht verändert war.

Um die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die von M. Busch dargestellte Methylverbindung des Phenyldithiobiazolones zu sehen und zugleich den Unterschied der Einwirkung von der auf die Methylverbindung des Phenyltrithiobiazolons zu beobachten, erhitzte ich die erstere mit Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohre zwei Stunden auf 130° nach der von Zeisel[1]), Monatshefte, Jahrgang 1885 Band VI. Seite 989—92 (betreffend

[1]) Monatshefte 1885 Band IV, 989—92.

die Abspaltung von Methylgruppen aus Methoxylen durch Jodwasserstoffsäure) angegebenen Weise. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Geruch von Schwefelwasserstoff. Es wurde mit Wasser verdünnt, wobei eine dunkelbraune Masse ungelöst blieb. Dieselbe konnte nach dem Abfiltrieren aus Alcohol umkrystallisiert werden, wodurch fast ungefärbte Krystalle entstanden, deren Schmelzpunkt bei 107° lag. Weitere Versuche, die Methylgruppe mit Jodwasserstoffsäure abzuspalten, führten ebenfalls zu keinem Resultate.

Reduction des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates.

Während man bei Einwirkung von alcoholischem Kali auf das Phenyldithiobiazolondisulfid einerseits das Kaliumsalz des Dithiobiazolonsulfhydrates, andrerseits einen nicht fassbaren Körper erhielt, konnte man durch Anwendung von metallischem Natrium und Phenyldithiobiazolonkaliummercaptid keine Resultate erzielen.

Dagegen zeigte es sich, dass die versuchte Reduktion gelang, sobald man Natriumamalgam und Kaliummercaptid anwendete.

Zu diesem Zwecke wurden 20,0 Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates in Alcohol gelöst und 800,0 Natriumamalgam ($2^1/_2$ procentig berechnet für vier Molecüle Natrium) in kleinen Portionen eingetragen. Die Reduction ist in 3 bis 4 Stunden beendet: man erkennt das Ende der Reduction daran, dass das Filtrat nach dem Ansäuren mit Essigsäure auf Zusatz von Eisenchlorid nicht mehr die schwarz-grüne Färbung gibt wie

beim Dithiobiazolonsulfhydrat, sondern ein schön orangerot gefärbter Niederschlag entsteht.

Die vom Quecksilber abgegossene und filtrierte Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser versetzt und endlich die Lösung durch Abdampfen des Alcohols konzentriert. Die so von Alcohol befreite Lösung wurde unter sehr vorsichtigem Abkühlen mit Essigsäure versetzt.

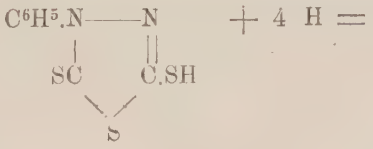
Unter Schwefelwasserstoffentwicklung fiel ein schmutzigweisser Niederschlag zu Boden, welcher teilweise nach kurzem Stehen kleine Krystallblättchen bildete; derselbe wurde abfiltriert und zur Reinigung in möglichst wenig verdünnter kalter Natronlauge gelöst, nochmals filtriert und wieder mit Essigsäure gefällt.

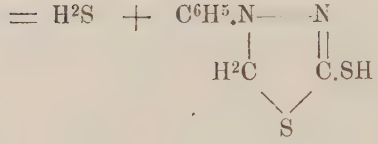
Nach dem Trocknen wurde das Reaktionsprodukt aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert. Es stellte schöne derbe weisse Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 112—114° lag.

Die Substanz ist löslich in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther, unlöslich in Gasolin.

Beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure färbte sich der Körper grün und entwickelte Dämpfe von Schwefeldioxyd, eine Reaktion, die für das Vorhandensein einer Sulfhydrat-Gruppe spricht.

Wie die analytische Untersuchung zeigte, ist bei der Reduction ein Schwefel- durch zwei Wasserstoffatome ersetzt worden; der oben beschriebene Körper ist Phenylthiobiazolinsulfhydrat, welches sich im Sinne folgender Gleichung gebildet hat:





Analyse berechnet für $C^8H^8N^2S^2$:

Berechnet N	= 14,35 %	Gefunden	14,07 % N
„ S	= 32,65 %	„	32,95 % S

Phenylthiobiazolindisulfid.

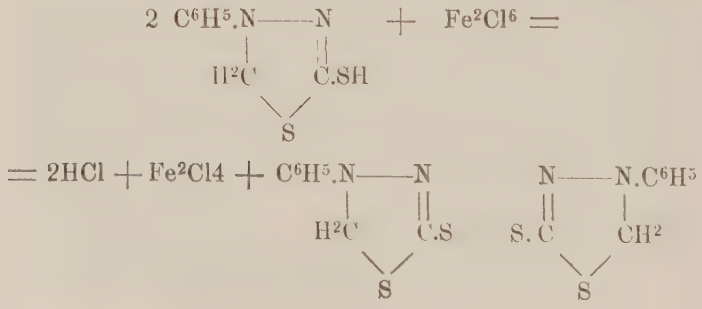
Die Lösung des Thiobiazolinsulfhydrates in Alcohol wurde mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt.

Es fällt dabei sofort ein dunkelorangeroter Niederschlag aus. Derselbe löste sich nach dem Trocknen leicht in Chloroform und konnte daraus auf Zusatz von Alcohol in dunkelorangeroten glänzenden Blättchen krystallisiert werden.

Der Körper schmilzt bei 130—131 ° zu einem Oel von dunkelroter Farbe, die fast momentan in eine zitronengelbe übergeht.

Das Thiobiazolindisulfid ist schwer löslich in Alcohol, Aether, Benzol, leichter in Chloroform.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Analyse berechnet für $C^{16}H^{14}N^4S^4$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,23 %	C = 49,29 %
H = 3,58 %	H = 3,94 %

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Phenyldithiobiazolondisulfid.

Nachdem es mir gelungen, den einen an Kohlenstoff gebundenen Schwefel durch Wasserstoff zu ersetzen, versuchte ich auch, gegen Sauerstoff den Schwefel auszutauschen. Zu diesem Versuche wurde Phenyldithiobiazolondisulfid mit frisch gefälltem Quecksilberoxyde im Einschlussrohre auf 130° zwei Stunden erhitzt. Hierauf filtrierte ich vom Ungelösten ab. Der Rückstand wurde mit Eisessig ausgekocht, um das Lösliche vom Quecksilber zu trennen, wobei das anfangs grüne Gemenge sofort schwarz wurde.

Durch Wasserzusatz zum Filtrate der Eisessiglösung konnte ein Körper von weisslich-bläulicher Farbe abgeschieden werden.

Derselbe war löslich in Chloroform und Benzol. Sein Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei er sich beim Erkalten in Nadeln ausschied, bei 180°.

Der Körper ist löslich in Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Er ist ferner unlöslich in Natronlauge.

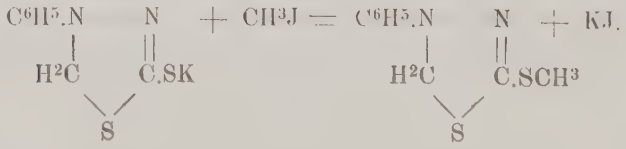
Die erhaltenen Mengen waren so klein, dass es nicht möglich war, sie zu analysieren.

Methylphenylthiobiazolinsulfid.

Mit Hilfe von alcoholischem Kaliumhydroxyde stellte ich zunächst das Kaliumsalz des Phenylthiobiazolinsulfhydrates dar und liess in alcoholischer Lösung die berechnete Menge Jodmethyl am Rückflusskühler darauf einwirken. Man bemerkt den Eintritt der Reaktion am plötzlichen Aufstossen der Flüssigkeit; dann versetzt man mit Wasser. Die sich trübende Flüssigkeit wird nun einige Tage zur Seite gestellt. Hiebei scheidet sich eine ölige Masse ab. Nach dem Abgiessen des darüber stehenden wässerigen Teils wurde das Oel in absolutem Alcohol gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Nach mehrtägigem Stehen unter dem ausgepumpten Exsiccator schieden sich einige Krystalle ab, welche von weisser Farbe waren und den Schmelzpunkt 32—33 ° besassen.

Der ungeheuren Schwierigkeit wegen den Körper zum Krystallisieren zu bringen, war es nicht möglich, ihn zu analysieren, jedoch kann kein Zweifel obwalten, dass der Körper identisch ist mit der von M. Busch erhaltenen Methylverbindung des Phenylthiobiazolinsulfhydrates, welch letzteres auch auf anderem Wege synthetisch dargestellt wurde.



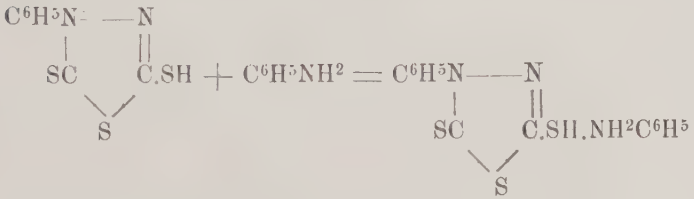
Anilinsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates.

Aus dem Kaliumsalze des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates wurde mit wenig Salzsäure das reine Sulfhydrat frei gemacht. Dasselbe wurde nach dem Trocknen in Aether gelöst und mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Hiebei schied sich die entstehende Anilinverbindung zuerst ölig ab, ging aber bald in feste Form über. Man filtriert jetzt ab, löst in ganz wenig Alcohol und versetzt mit viel Aether. Hiedurch ist es möglich, das Anilinsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates analysenrein zu bekommen.

Der Schmelzpunkt lag bei 155°.

Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heissem Wasser ist es löslich unter teilweiser Dissociation.

Die Reaktion verläuft einfach unter Anlagerung des Sulfhydrates an die Amidoverbindung:



Analyse berechnet $C^{14}H^{13}N^3S^3$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 52,67 %	C = 53,15 %
H: 4,07 %	H = 4,04 %

Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid.

Nachdem wir aus dem vorigen Versuche gesehen, dass sich Anilin glatt zu dem Sulfhydrate addiert, war von Interesse, die Einwirkung des Anilins auf das Disulfid des Dithiobiazolons kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurde Phenyldithiobiazolondisulfid mit dem doppelten der molecularen Menge Anilin und Alcohol in einem mit Steigerohr versehenen Kolben bis zur völligen Lösung gekocht, wozu ungefähr eine halbe Stunde erforderlich war.

Zur Lösung des überschüssigen Anilins wurde nun Essigsäure und Wasser zugegeben. Die sich nun abscheidende Masse wurde aus siedendem absoluten Alcohol umkrystallisiert und bildete dann weisse, glänzende, sehr schöne Blättchen, welche bei 163—164° schmelzen.

Die Base ist beständig gegen Salzsäure und konzentriertes Alcali.

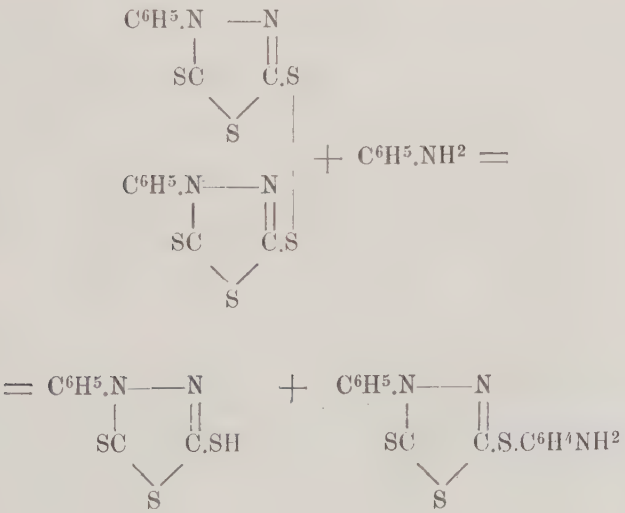
Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate wurde auf Zugabe von Eisenchlorid wieder das Disulfid des Phenyldithiobiazolones abgeschieden. Es zeugte dies dafür, dass nur das halbe Molecül Disulfid zur Reaktion gelangt. Die andere Hälfte bildet mit einem Wasserstoffatome des Anilines und zwar mit einem solchen des Benzolkernes

wieder Dithiobiazolonsulfhydrat zurück, welches sich beim Stehenlassen in weissen Nädelchen abscheidet.

Einen Beweis hiefür lieferte noch folgender Versuch: 2,0 Disulfid wurden in derselben Weise mit Anilin und Alcohol gekocht und derselben Behandlung wie vorher weiter unterworfen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und Eisenchlorid zugegeben. Es wurden genau 0.9 Disulfid, also die Hälfte der angewandten Substanz, wieder erhalten.

Der neue Körper ist löslich in Chloroform, Aether, Alcohol und Benzol, sehr schwer löslich in Gasolin, unlöslich in Wasser.

Die Reaktion bei Darstellung des Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfides ist folgende:



Analyse berechnet für $C^{14}H^{11}N^3S^3$:

Berechnet:	Gefunden I	II	III
C = 52,99 %	C = 52,70 %	—	—
H = 3,47 %	H = 3,71 %	—	—
N = 13,24 %	N = —	13,09 %	—
S = 30,28 %	S = —	—	30,38 %

Die nach Beckmann ausgeführte Molecular-gewichtsbestimmung lieferte folgendes Resultat:

für $C^{14}H^{11}N^3S^3$.

Berechnet: 317

Gefunden: 280, 289, 319.

Salzsaures Salz des Phenyldithiobiazolon-p-amido-phenylsulfides.

Das Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid wurde in Alcohol gelöst und alcoholische Salzsäure zugegeben. Bei Stehenlassen schieden sich weisse Krystallnädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt.

Vor dem völligen Schmelzen scheinen sie sich etwas zu zersetzen.

Analyse berechnet für $C^{14}H^{11}N^3S^3.HCl$.

Berechnet Cl = 10,16 %

Gefunden Cl = 9,87 %

War nun die für das Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid angegebene Formel richtig, so musste diese neue Verbindung die Reaktionen einer primären Base zeigen.

In der That gab sie (das Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid) die Hoffmann'sche Isonitrilreaktion und liess sich auch durch die Einwirkung von salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführen, welche durch ihr Verhalten gegen β-Naphtol sich als solche noch erwies.

Zur Ausführung dieses Versuches ging ich folgendermassen vor:

Ich löste Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid in Alcohol, gab die für zweieinhalb Molecüle berechnete Menge Salzsäure zu und diazotierte diese Mischung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, wobei die Temperatur 10° nicht überschreiten durfte.

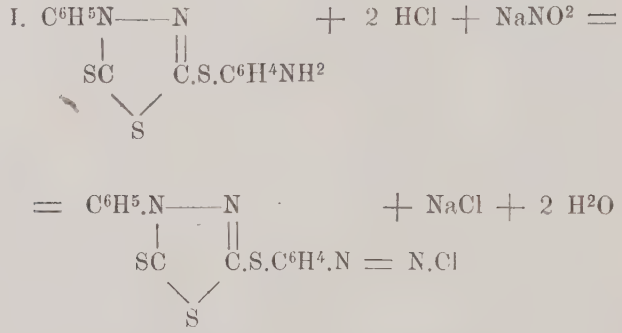
Die Flüssigkeit färbte sich gelb. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von β-Naphtol in wenig verdünnter Natronlauge versetzt. Es trat zuerst Rotfärbung ein, nach kurzer Zeit begann die Abscheidung eines intensiv roten Farbstoffes.

Derselbe ist in heissem Benzol leicht löslich, krystallisiert aber beim Erkalten wieder aus in schönen Nädelchen. Dieselben sind löslich in Chloroform, schwer löslich in Alcohol und Aether. Zum Umkrystallisieren wurde Benzol benützt.

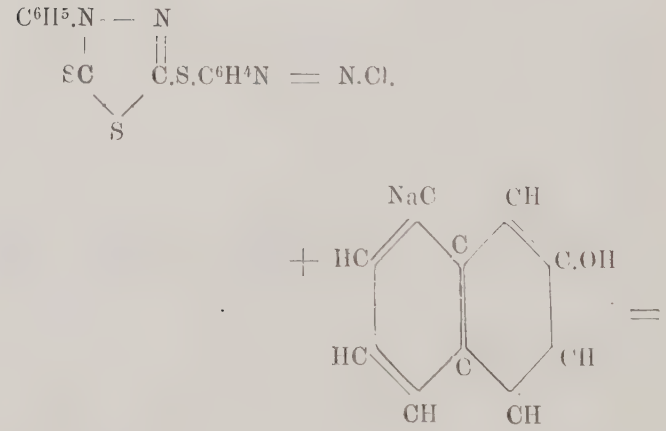
Der Schmelzpunkt des reinen Farbstoffes lag bei 128°.

Mit koncentrierter Schwefelsäure gibt er schön fuchsinrote Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser zuerst violettblau, auf mehr Wasserzusatz prachtvoll orangerot wird, zugleich scheiden sich orangerote Flocken ab.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



salzsaure Diazoverbindung des Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfides.



Azofarbstoff.

Die qualitative Prüfung dieses Azofarbstoffes gab mit Nitroprussidnatrium die für Schwefel charakteristische tiefblaue Färbung.

Analyse berechnet für $C^{24}H^{16}N^4S^3O$:

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,64 %	N = 11,88 %

Einwirkung von Aethylanilin auf Phenyldithiobiazolondisulfid.

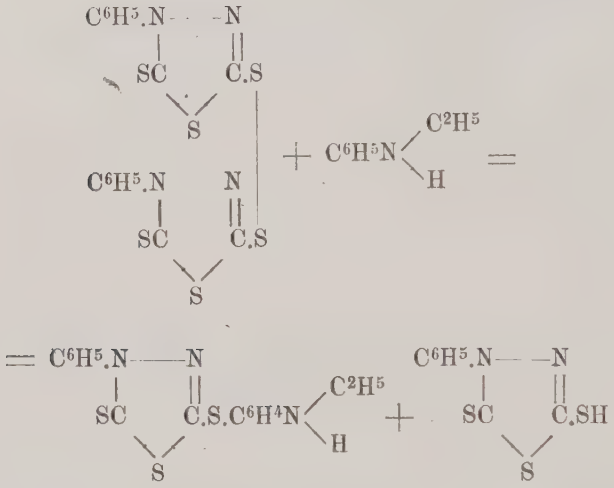
Phenyldithiobiazolondisulfid wurde mit Alcohol und überschüssigem Monoäthylanilin bis zur völligen Lösung gekocht. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse weisslich, krystallinisch. Nach Zugabe von etwas Wasser und Essigsäure zur Lösung unveränderten Aethylanilins wurde abfiltriert. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse krystallisierte ich aus absolutem Alcohol um.

Weisse Krystallnadeln, die den Schmelzpunkt 165° haben.

Mit Quecksilberoxyd gekocht, trat keine Schwarzfärbung des Quecksilbers ein.

Aus der beim Kochen des Disulfides mit Aethylanilin zurückbleibenden Mutterlauge konnte nach dem Ansäuren auf Zusatz von Eisenchlorid gerade die Hälfte des angewandten Disulfides zurückgewonnen werden.

Die Reaktion ist dieselbe wie die bei Einwirkung von Anilin auf das Phenyldithiobiazolondisulfid.



Das Phenyldithiobiazolon-p-äthylamidophenylsulfid ist leicht löslich in Aether und Benzol, in der Siedehitze löst es sich auch in Alcohol.

Analyse berechnet für $C^{16}H^{15}N^3S^3$:

Berechnet N = 12,173 % Gefunden 12,194 % N

Wie das Reaktionsprodukt aus Anilin und Phenyldithiobiazolondisulfid, das Phenyldithiobiazolon-p-amidophenylsulfid, alle Eigenschaften eines primären Amines besitzt, so gibt auch das Phenyldithiobiazolon-p-äthylamidophenylsulfid die Reaktionen eines sekundären Amines.

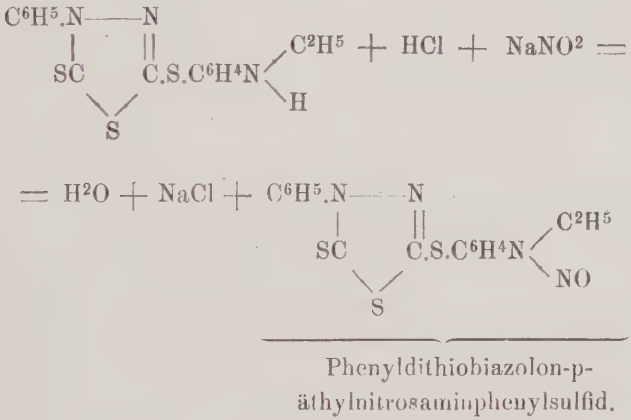
Um das Nitrosamin desselben herzustellen wurde folgendermassen verfahren:

Die alcoholische Lösung des Phenyldithiobiazolon-p-äthylamidophenylsulfides wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und nun die berechnete

Menge Natriumnitritlösung hinzugegeben. Es ist hierbei nicht nötig, ängstlich auf die Temperatur zu achten, da das entstehende Nitrosamin ein sehr beständiger Körper ist. Dasselbe scheidet sich während der Reaktion schon aus und konnte nach dem Absaugen aus heissem Alcohol umkrystallisiert werden.

Es bildete weisse, glänzende Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 136—138 ° lag.

Die Verbindung gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.



Phenyldithiobiazolon-p-
äthylnitrosaminphenylsulfid.

Analyse für $C^{11}H^{14}N^4S^3O$

Berechnet: N = 14,95 % Gefunden 15,01 % N.

Einwirkung von Orthotoluidin auf das Dithiobiazolondisulfid.

Um nun zu erfahren, an welcher Stelle des Benzolringes der Austritt des Wasserstoffes und damit die Bindung mit dem Biazolonring zu stande kommt, stellte ich noch die Versuche mit Orthotoluidin und Paratoluidit an. Dieselben zeigten, dass eine Verbindung eintritt, sobald die Parastellung unbesetzt ist, andernfalls tritt keine Veränderung ein.

Phenyldithiobiazolondisulfid wurde mit Alcohol und Orthotoluidin bis zur völligen Lösung gekocht und zur Bindung des überschüssigen Orthotoluidins Essigsäure und hierauf Wasser bis zur Trübung zugegeben.

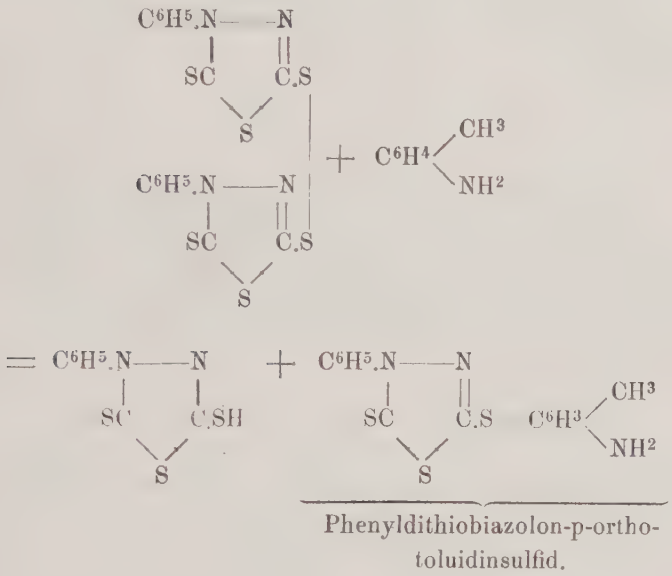
Der entstehende Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus Aether und Gasolin umkrystallisiert und bildete dann eine fast weisse krystallinische Masse.

Das Phenyldithiobiazolon-p-orthotoluidindisulfid erweicht bei 112° und schmilzt bei 128°.

Es ist leicht löslich in Alcohol, Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Gasolin.

Die Reaktion verläuft anolog der von Disulfid und Anilin. Es tritt ebenfalls Spaltung des Moleküles ein und kann die Hälfte Disulfid nach

dem Ansäuren und Zugabe von Eisenchlorid zurückgewonnen werden.



Phenyldithiobiazolon-p-orthotoluidinsulfid.

Analyse für $C^{15}H^{13}N^3S^3$

Berechnet N = 12,99 % Gefunden 13,04 % N

Paratoluidin und Phenyldithiobiazolondisulfid.

Dithiobiazolondisulfid wurde mit einem Ueberschuss von Paratoluidin in alcoholischer Lösung zwei Stunden gekocht. Während bei Anwendung von Orthotoluidin vollkommene Lösung stattfand, löste sich hier nur sehr wenig Disulfid. Beim Erkalten krystallisierte es wieder aus. Es hatte keine Einwirkung stattgefunden.

Es war hiedurch bewiesen, dass eine Reaktion zwischen Phenyldithiobiazolondisulfid und Amidoverbindung der Benzole nur dann stattfindet, wenn im Benzolkerne die Parastellung unbesetzt ist.

Dimethylanilin und Phenyldithiobiazolondisulfid.

Phenyldithiobiazolondisulfid wurde mit überschüssigem Dimethylanilin und Alcohol gekocht. Es fand keine Lösung statt; das Disulfid blieb unverändert.

Einwirkung von Ammoniak auf das Phenyldithiobiazolondisulfid.

Während bei der Einwirkung aromatischer Amine auf das Disulfid des Phenyldithiobiazolones die Reaktion mit einem Wasserstoff des Benzolkernes vor sich geht, reagieren die Amine der Fettreihe durch Austausch eines Wasserstoffes des Ammoniakrestes.

Um dies zu zeigen, stellte ich die im Folgenden angeführten Versuche an.

Phenyldithiobiazolondisulfid wurde in Alcohol suspendiert und alcoholisches Ammoniak zugegeben. Bei gelindem Erwärmen trat unter Entfärbung völlige Lösung ein. Auf Zusatz von Wasser wurde ein krystallinischer, nadelförmiger Körper erhalten.

Der Schmelzpunkt desselben ist bei 105°, zugleich tritt Zersetzung ein.

Beim Kochen mit alcoholischem Kali trat Ammoniakgeruch auf, dasselbe konnte durch einen über das Reagenzrohr gehaltenen Glasstab, der mit Salzsäure befeuchtet war, nachgewiesen werden.

Der neue Körper ist löslich in Aether und warmem Benzol, unlöslich in Gasolin und Wasser.

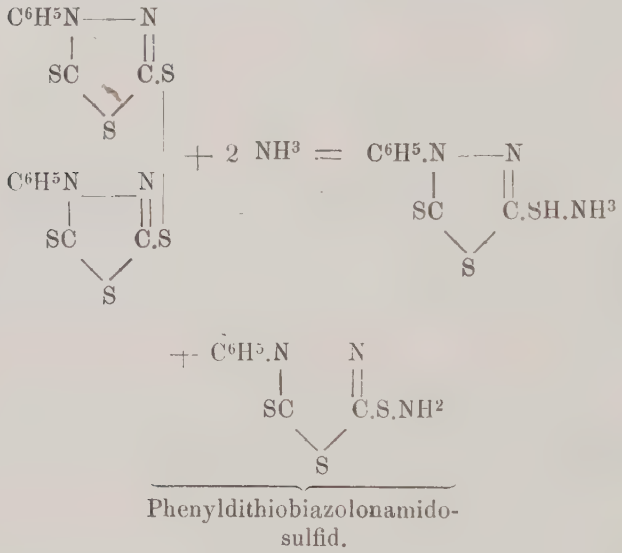
Aus der ätherischen Lösung krystallisierte das Amidosulfid auf Gasolinzusatz in weissen Nadeln.

Ebenso krystallisierte es beim Erkalten der warmen konzentrierten Benzollösung in schönen Nadeln.

Gegen konzentrierte Salzsäure bleibt das Amidosulfid in der Kälte unverändert, bei schwachem Erwärmen färbt es sich intensiv gelb, indem es in Disulfid übergeht.

Der Körper ist nicht löslich in verdünnten Alcalien. Bei der Vereinigung des Disulfides mit dem Ammoniak findet Spaltung des Molecüles statt. Die eine Hälfte des Disulfid-Molecüles bildet mit dem Ammoniak das Amidosulfid, die andere Hälfte mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks das Sulfhydrat, welches sich im überschüssigen Ammoniak zum Ammoniumsalze löst. Lässt man nämlich nach dem Eintreten der völligen Lösung des Disulfides unter Wasserzusatz das Amidosulfid vollständig auskrystallisieren und filtriert die Mutterlauge ab, so kann man mit etwas Salzsäure das Sulfhydrat im Filtrate frei machen. Es kam dann aus der Flüssigkeit in weissen Nadeln heraus, die den Schmelzpunkt 90° hatten und unter Aufbrausen in Sodalösung sich lösten, ausserdem leicht löslich waren in Alcohol.

Die Reaktion bei Darstellung des Phenyldithiobiazolonamidosulfides lässt sich in folgende Gleichung fassen:



Phenyldithiobiazolonamidosulfid.

Analyse für $C^8H^7N^3S^3$:

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C = 39,83 %	C =	40,29 %	—
H = 2,90 %	H =	3,08 %	—
N = 17,42 %	N =	—	17,22 %

Die auf vorstehende Formel berechnete Moleculargewichtsbestimmung ergab:

Berechnet M = 241 Gefunden: 266

Einwirkung von Salzsäure auf das Phenyldithiobiazolonamidosulfid.

Das Phenyldithiobiazolonamidosulfid wurde in Aether gelöst und in der Kälte alcoholische Salzsäure zugegeben. Es schied sich eine gelbe Masse ab. Wie die Untersuchung ergab, bestand dieses Produkt aus zwei verschiedenen Körpern. Beim Behandeln mit Chloroform nämlich gieng ein gelb gefärbter Körper in Lösung, während ungelöst ein weisser Rückstand blieb.

Aus der Chloroformlösung konnte mit Alcohol der gelbe Teil gefällt werden. Derselbe erwies sich als Phenyldithiobiazolondisulfid.

Der in Chloroform unlösliche Teil löste sich in Wasser, entwickelte mit Kaliumhydroxyd Ammoniak und verflüchtigte sich auf dem Platinblech.

Er erwies sich als Chlorammonium.

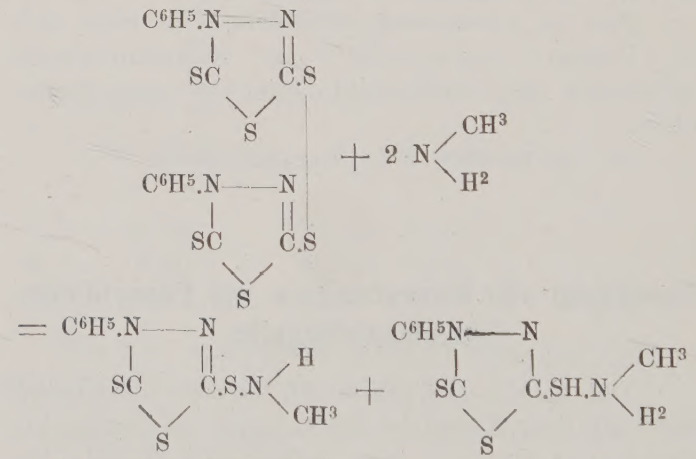
Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenyldithiobiazolonamidosulfid.

Das Amidosulfid wurde in Wasser suspendiert und mit der Schwefelsäure versetzt und gekocht. Er spaltete sich in einen gelben Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren sich als Phenyldithiobiazolondisulfid erwies, während der in Wasser lösliche Teil nach dem Eindampfen alle Reaktionen des Ammoniumsulfates gab.

Methylanilin mit Phenyldithiobiazolondisulfid.

Zu dem in Alcohol suspendierten Dithiobiazolondisulfid gab ich einige Tropfen einer wässrigen Lösung von Methylamin. Schon in der Kälte, noch leichter aber bei schwachem Erwärmen trat unter Entfärbung völlige Lösung des Disulfides ein und auf Zusatz von Wasser konnte ein Körper erhalten werden, welcher in weissen Nadeln krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 85° liegt in reinem Zustande. Das Produkt ist leicht löslich in absolutem Alcohol. Aus der Mutterlauge konnte auf Salzsäure-Zusatz mit Eisenchlorid Phenyldithiobiazolondisulfid zurückerhalten werden. Es ist demnach auch in diesem Falle Spaltung des Phenyldithiobiazolondisulfides eingetreten.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Phenyldithiobiazolonmethylaminsulfid

Analyse für $C^9H^9N^3S^3$

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,47 %	N = 16,61 %

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen (Abtheilung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer) im Laufe des Winter- und Sommersemesters 1893—94 und des Wintersemesters 1894/95 ausgeführt.

An dieser Stelle möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. M. Busch, für die wohlwollende und anregende Unterstützung, welche derselbe während der Ausführung dieser Arbeit mir stets durch Rat und That hat zu teil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Wilhelm Stramer, Sohn des verstorbenen Privatiers Friedrich Stramer in Nürnberg, geboren am 15. Februar 1866 in Nürnberg, protestantisch, besuchte das Gymnasium Nürnberg und trat als Incipient in die Mohrenapotheke in Nürnberg ein. Nach zurückgelegter dreijähriger Lehrzeit bestand ich das Gehilfenexamen in Ansbach mit Note I und konditionierte dann in Aalen (Württemberg), Hof, Bamberg, und Basel (Schweiz). Hierauf bezog ich die Universität Erlangen, an welcher ich auch das pharmazeutische Approbationsexamen mit Erfolg bestand. Nachdem ich noch einige Zeit in München in einer Apotheke thätig war, leistete ich meine Militärpflicht im Garnisonslazareth Nürnberg als Militärapotheker ab und entschloss mich hierauf nochmals die Universität zu beziehen, um die Würde eines Doktors der Philosophie zu erlangen. Zu diesem Zwecke immatrikulierte ich mich an der kgl. bayer. Universität Erlangen und führte dort auch die vorstehende Arbeit „Zur Kenntniss der Biazolone“ aus.